

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Paper for ink-jet recording sheet forming image with high density - coated with ink absorber layer contg. polyester resin particles with inner holes

Patent Assignee: TOYOBO KK

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 7137432	A	19950530	JP 93284918	A	19931115	199536	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 93284918 A (19931115)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 7137432	A		9	B41M-005/00	

Abstract:

JP 7137432 A

An exclusive paper for ink-jet recording is coated with an ink absorbing layer contg. polyester resin particles with inner holes.

ADVANTAGE - The exclusive paper for ink-jet recording can form images with high density, good dot cycle properties and water resistance. It can be dried at high speed.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10369945

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-137432

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.⁹

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8808-2H

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-284918

(22) 出願日 平成5年(1993)11月15日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 堀田 泰業

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 米田 茂

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用専用紙

(57) 【要約】

【目的】 インクジェット記録用紙の改良。

【構成】 イオン性基含有不飽和ポリエステルを水分散し、緩凝集させることにより粒子化し、加熱による吸脱水作用による中空化処理とシード重合による架橋をへて内部に空孔を有する中空架橋ポリエステルを得る。次いで支持紙表面に得られた粒子とバインダーからなるインク吸収層を設ける。

2~15 μm が、なおさらに2~9 μm の範囲が好ましい。体積平均径がこの範囲以下では粒子のハンドリングが困難となり、またこの範囲以上では塗料用添加剤等としては実用的でない。本発明の粒子の粒子径分布は、粒子径0.5D~2.0Dの範囲の粒子が全体の70wt%以上を占めることが望ましく、好ましくは80wt%以上、さらには85wt%以上、またさらには90wt%以上を占めることが好ましい。また、別表現によれば、70wt%以上が占める粒子径範囲は0.6D~1.8Dの範囲が好ましく、さらに0.7D~1.5Dの範囲が、またさらには0.8D~1.3Dの範囲が、なおさらには0.9D~1.2Dの範囲であることが好ましい。また、標準偏差を平均値で除した値である変動係数は30%以下であることが望ましく、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、またさらには10%以下であることが好ましい。

【0007】本発明の粒子は粒子内部に単一または複数の独立空孔を有するものである。本発明ではそのいずれの場合においても空孔率が1~99vol%の範囲であることを必須とする。ここに空孔率とは粒子の内孔容積を粒子の見かけ体積で除した値である。空孔率は2~98vol%の範囲が好ましく、さらに5~95vol%が、またさらには10~95vol%の範囲が、なおさらには20~90vol%の範囲が好ましい。かかる空孔は気体または液体にて満たされており、気体としては空気、窒素、2酸化炭素等が好ましく、液体としては水が好ましい。本発明の粒子は特にこれを限定するものではないが、乾燥した際、すなわち空孔が気体で満たされた場合の見かけ比重が0.1~1.3の範囲であることが好ましく、さらに0.2~1.2の範囲が、またさらに0.5~1.0の範囲が好ましい。

【0008】本発明の粒子はポリエステル樹脂1~95重量%に、ビニル系モノマー5~99重量%を含ませた後に重合させることにより得られる架橋樹脂を主成分とする。ここにポリエステル樹脂は全樹脂成分の10~90wt%の使用が好ましく、20~80wt%以上がさらに好ましく、30~70wt%の使用がなお好ましい。本発明におけるポリエステル樹脂とは多価カルボン酸類と多価アルコール類からなる。ポリエステル樹脂に用いられる多価カルボン酸類としては、例えば、

・テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、9,10-アントラセンジカルボン酸、9,10-アントラセンジプロピオン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、およびまたはそれらの金属塩、アンモニウム塩などの芳香族ジカルボン酸、

・p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安

息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、・コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、

・フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、等の脂肪族不飽和多価カルボン酸、

・フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸

・ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、等の脂環族ジカルボン酸、

・トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸

等を例示できる。本発明においては、多価カルボン酸類の一部、モノカルボン酸類を併用しても良い。モノカルボン酸類としては芳香族モノカルボン酸類が好ましい。芳香族モノカルボン酸としては例えば、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、およびこれらの低級アルキルエステル、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャルブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、ターシャルブチルナフタレンカルボン酸等を用いることができ、また特にターシャルブチル安息香酸を使用することがより好ましい。該芳香族モノカルボン酸の使用量は酸成分に対して2~25mol%、さらに5~20mol%、またさらに8~16mol%の使用がより好ましい。

【0009】本発明ではかかる多価カルボン酸成分の5mol%以上の不飽和脂肪族多価カルボン酸を用いることが必須である。本発明における不飽和多価カルボン酸としてはフマル酸、マレイン酸の使用が好ましくさらにフマル酸の使用が好ましい。不飽和多価カルボン酸の使用は酸成分に対し5mol%以上が必須であり、20~50mol%が好ましく、30~50mol%がさらに好ましい。

【0010】ポリエステル樹脂に用いられる多価アルコール類としては脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。

・脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等を例

ヘブチルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンパーオキシド、クメンヒドロ、2, 5-ジメチルヘキシル-2, 5-ジヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシベンゾエート)、*t*-ブチルパーベンゾエート、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルパーオクテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルジ-*p*-フタレート、過酸化琥珀酸等の有機過酸化物系開始剤、アゾイソブチルニトリル、ジスオキシベンゾイル、フェニルアセトアルデヒド、フェニルピロ葡萄糖、ピナコン酸誘導体等の開始剤を用いることができる。反応促進剤としてはコバルト系、バナジウム系、マンガン系、第3級アミン系、第4級アンモニウム塩系、メルカプタン系等の反応促進剤を用いることができる。

【0015】以下に本発明の中空架橋ポリエステル樹脂粒子を得るための具体的方法について述べる。本発明の中空架橋ポリエステル樹脂粒子を得る方法としては、①中空ポリエステル粒子形成し、次いで粒子をビニルモノマーにて膨潤させ、後架橋する方法。②中空ポリエステル粒子の形成と同時に架橋する方法。の2種に大別できる。

【0016】①中空ポリエステル樹脂粒子を得る方法としては、

1) ポリエステル粒子の形成と同時に中空化する方法。

a) 例えば、イオン性基含有ポリエステル樹脂を水溶性有機化合物に溶解し、ついで水を添加することによりW/O/W型エマルジョンを形成させて中空粒子を得る方法。

2) 中実ポリエステル粒子を後処理により中空化する方法。

a) イオン性基含有ポリエステル樹脂の中実粒子を水系媒体中にてガラス転移温度以上に加熱処理する方法、

b) イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に水溶性有機化合物を添加した後に共沸により該水溶性有機化合物を除去する際に中空化する方法、

c) イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に溶剤を添加し、粒子を膨潤せしめた後にスプレイドライ等の方法にて乾燥させる際に中空化する方法、

等を例示することができる。後者2)-a)~b)の各方法において用いられる中実ポリエステル粒子としては、イオン性基含有ポリエステル樹脂を粉砕分級して得られる樹脂粒子を用いても良いが、好ましくは後述する水系造粒法にて得られるポリエステル樹脂粒子を用いることが好ましい。かくして得られた中空粒子をビニルモノマーにて膨潤させ後架橋させることにより架橋ポリエステルからなる中空粒子を得ることができる。

【0017】②中空ポリエステル粒子の形成と同時に架橋する方法としては、

1) イオン性基含有ポリエステル樹脂の中実粒子を水系媒

体中にてビニルモノマーにて膨潤させ、同時にガラス転移温度以上に加熱処理することにより中空化と架橋を同時に行わせる方法を例示できる。この際に用いられる中実ポリエステル粒子としては、前述と同様、イオン性基含有ポリエステル樹脂を粉砕分級して得られる樹脂粒子を用いても良いが、できるなら水系造粒法にて得られるポリエステル樹脂粒子を用いることが好ましい。

【0018】以下、水系造粒法によるポリエステル粒子の形成法について説明する。本発明におけるイオン性基含有ポリエステル樹脂は水分散性を有する。本発明のイオン性基含有ポリエステル樹脂の水系微分散体は公知の任意の方法によって製造することができる。すなわち、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物とを50~200℃であらかじめ混合し、これに水を加えるか、あるいはイオン性基含有ポリエステル系樹脂と水溶性有機化合物との混合物を水に加え、40~120℃で攪拌することにより製造される。あるいは水と水溶性有機化合物との混合溶液中にイオン性基含有ポリエステル系樹脂を添加し、40~100℃で攪拌して分散させる方法によっても製造される。水溶性有機化合物としてはエタノール、ブタノール、イソプロパノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、等を使用することができる。界面活性剤を併用は好ましくないが、特に使用を制限するものではない。このようにして得られる水系微分散体の平均粒子径は概ね0.01~1.0μm程度である。かかるイオン性基含有ポリエステル樹脂の水系微分散体に、該イオン性基含有ポリエステル樹脂が可塑化する条件下において、電解質等の添加等の手段により、該微分散粒子を凝集領域に導き粒子成長させることによりポリエステル粒子を得ることができる。

【0019】本発明において用いられる電解質としては、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、りん酸ナトリウム、りん酸二水素ナトリウム、りん酸水素二ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化コバルト、塩化ストロンチウム、塩化セシウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化ルビジウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、酢酸カリウム、安息香酸ナトリウム等に代表される一般的な無機あるいは有機の水溶性塩を用いることができる。これら電解質の濃度は1価の電解質を用いる場合0.01~2.0mol/l、さらには0.1~1.0mol/l、またさらには0.2~0.8mol/lの範囲が好ましい。さらに多価の電解質を用いる場合その添加量はより少ない量でよい。本発明においては、前記電解質を系内にあらかじめ仕込むか、ないしは後添加することにより目的を十分に達成することが可能であるが、好ましくは「電解質前駆体を添加した後に電解質化する」ことによりさらに

リアミド類、スチレン・ブタジエン系、メチルメタクリレート・ブタジエン・マレイン酸系等の合成ゴムラテックス等の合成高分子等のような、いわゆるコーティング用バインダー類が挙げられる。本発明では水溶性バインダーを用いることが好ましい。

【0024】なお、バインダー類の使用量は中空多孔粒子の作用効果を損なわない範囲で調節されるが、一般に粒子の500重量%以下、好ましくは0.01~200重量%程度の範囲で使用される。また、各種の助剤としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、カオリン、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、尿素・ホルムアルデヒド樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、グアナミン樹脂微粒子等の無機や有機の顔料類、色調や白色度をコントロールするための染料類、保存性を改良するための紫外線吸収剤や酸化防止剤、塗抹適性を付与するための分散剤、温潤剤、消泡剤等を添加することができる。なお、本発明のインクジェット記録用専用紙において、吸収層の膜厚が1μmより薄くなると、所望の効果が期待できなくなってしまうため、吸収層の膜厚は3μm以上、好ましくは5~50μm程度の範囲で調節するのが望ましい。吸収層を構成する中空多孔樹脂粒子の平均粒子径が1μmより小さいと、吸収効果が殆ど得られず、逆に50μmを越えると、表面特性が劣化する。そのため中空粒子の平均粒子径を1~20μm程度の範囲に調節することは、本発明の好ましい実施態様の一つである。

【0025】さらに、吸収層には筆記性向上等の目的で、例えば重質や軽質の炭酸カルシウム、タルク、クレイ、天然や合成の珪酸類、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、尿素樹脂、アルデヒド樹脂粉末等の無機や有機の顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止*

を仕込み120~220℃で120分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応系の温度を180℃※

を加え、200℃にて60分間反応を続け、その後、反応系の温度を220~240℃に上げ、系の圧力1~10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合が

テレフタル酸	23 mol%,
イソフタル酸	23 mol%,
フマル酸	50 mol%,
5-ナトリウムスルホイソフタル酸	4 mol%,
エチレングリコール	25 mol%,
ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物	75 mol%,

* 剤、離型剤、滑剤等の各種助剤を適宜添加することができる。支持体としては普通紙、合成紙、合成樹脂フィルム等が適宜使用できる。ここでいう普通紙とは、例えばセルローズパルプを主成分とし、紙力増強剤、サイズ剤、定着剤、無機や有機の填料等を添加して、普通に抄造して得られた紙、およびこれに酸化澱粉等をサイズプレスしたり、クリー等の顔料を主成分とするプレコート層を設けて表面物性を改良した紙等が含まれるが、アート紙、コート紙、キャストコート紙等のように、表面の平滑性に優れた紙が特に好ましく用いられる。また合成紙としてはポリエステル系、ないしはポリプロピレン系の合成紙が好ましく用いられる。本発明ではポリエステル系の合成紙がバインダー樹脂との接着が優れる故に特に好ましく用いられる。なお、これらの支持体には、吸収層を設ける前や後に、例えば接着性、バリアー性、平滑性、隠蔽性等をコントロールするために、アンカーコート層を設けたり、薄膜フィルム基材をラミネートしたり、貼り合わせることも可能である。

【0026】かくして得られる本発明のインクジェット記録用専用紙は、良好なインク吸収特性を有するために、インクの乾燥が速く、またニジミがないため高品位な印字、良好な画像形成が可能である。また添加粒子とバインダー樹脂、支持紙との接着が良好であるため、機械的強度に優れ、腰のある、軽快で、鉛筆筆記性の良い良好な事務用適性を有するものである。

【0027】以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらになんら限定される物ではない。

【実施例】

【ポリエステル樹脂(A1)の重合】温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

テレフタル酸ジメチルエステル	45 重量部、
イソフタル酸ジメチルエステル	45 重量部、
5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル	9 重量部、
エチレングリコール	20 重量部、
ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物	260 重量部、
テトラブトキシチタネート	0.1 重量部、

※に下げ、

フマル酸	58 重量部
ハイドロキノン	0.1 重量部

リエステル樹脂(A1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂(A1)の組成はNMR分析により、

テレフタル酸	23 mol%,
イソフタル酸	23 mol%,
フマル酸	50 mol%,
5-ナトリウムスルホイソフタル酸	4 mol%,
エチレングリコール	25 mol%,
ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物	75 mol%,

に替え、中空架橋ポリエステル粒子(E1)を用い、以下同様に(F3)を得た。

【0036】

【実施例4】またさらに支持体を上質紙からポリエステル系合成紙クリスパー1G1111【東洋紡績(株)製】に替え、中空架橋ポリエステル粒子(E1)を用い、以下同様に(F4)を得た。

【0037】

【実施例5】なおさらに支持体を上質紙からポリエステル系合成紙クリスパー1G1212(コロナ処理グレード)【東洋紡績(株)製】に替え、中空架橋ポリエステル粒子(E1)を用い、以下同様に(F5)を得た。

【0038】

【比較例1】吸収層用塗液として、無定型シリカ粒子85重量部、タルク粉末15重量部をポリエステル中空粒子と替えた以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用専用紙(F6)を得た。

【0039】

【比較例2】吸収層用塗液として、熱膨張性中空粒子(マイクロスフェアF-30【松本油脂製薬社製】)15重量部、酸化チタン粉末85重量部をポリエステル中空粒子と替えた以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用専用紙(F7)を得た。

【0040】

【比較例3】吸収層用塗液として、実施例1により得られた中空架橋前の粒子(C1)100重量部をポリエステル中空粒子と替えた以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録用専用紙(F8)を得た。

【0041】【評価】かくして得られた8種類のインクジェット記録用専用紙について、以下の品質比較テストを行い、その結果を表1に記載した。即ち、25℃60%RHの標準環境下におかれたインクジェットプリンタMJ-500【セイコーエプソン(株)製】と同標準インクを用い、実施例、比較例により得られた記録しに70mm×70mmのベタパターンと漢字のテスト印字とを行った。マクベス濃度計(RD-914)を使用し

て、ベタパターン部の記録濃度を測定した。漢字テスト印字部を印字10秒後に指触し、指に対するインク汚染の有無にて乾燥速度を評価した。漢字テスト印字部を25倍ルーペで観察し、ドットの再現性とにじみを目視判定し、下記の評価基準に基づきそれぞれ評価した。

(評価基準)

A: にじみがなく、ドットの真円性が良好。

B: ややにじみが少し認められるが、実用上の問題はない。

C: にじみが目立ち、ドットの真円性が不良。

D: にじみにより、ドット真円性が欠如、実用性が全くない。

【0042】

【表1】

	記録濃度	乾燥	画質
実施例1	2.4	○	A
実施例2	2.3	○	A
実施例3	2.4	○	A
実施例4	2.2	○	A-B
実施例5	2.2	○	A
比較例1	2.0	△	B-C
比較例2	1.9	△-×	B-C
比較例3	1.6	×	C-D

【0043】

【発明の効果】表1.の結果から明かなように本発明の実施例で得られたインクジェット記録用専用紙では乾燥速度が速く、高濃度でかつドット真円性の高い記録画像が得られるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 正典

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 山田 陽三

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内